

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-069161

(43)Date of publication of application : 08.03.2002

(51)Int.Cl.

C08G 61/12
C09K 11/06
G02F 1/15
H05B 33/14
H05B 33/22

(21)Application number : 2000-258886

(71)Applicant : NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED
INDUSTRIAL & TECHNOLOGY

(22)Date of filing : 29.08.2000

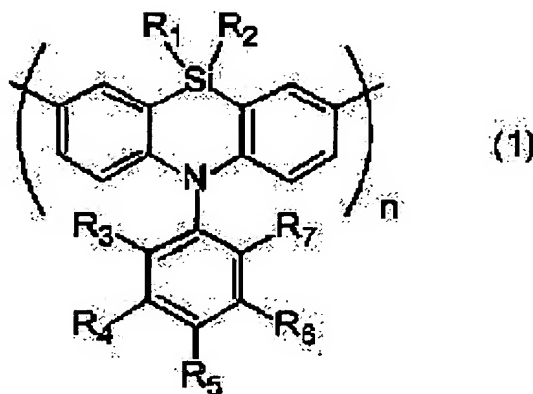
(72)Inventor : HAYASHI HIDEKI
NAKAO HIDENOBU
ADACHI TERU
OKITA KOICHI
HAYASHI TERUYUKI
TANAKA MASATO

(54) TPD POLYMER RING-CONDENSED WITH SILICON

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a material useful as a structural material of electronic elements such as a luminescence element.

SOLUTION: A polymer having a phenazasiline compound, expressed by formula (1), as a skeletal of a main chain, is provided. (wherein, in formula, R1 and R2 denote independently an alkyl, aryl, alkoxy or aryloxy group, respectively, R3 to R7 denote independently an alkyl, aryl, alkoxy, aryloxy group or a hydrogen atom, and n denotes number-average degree of polymerization of 30-30,000.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

29.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]	3413492
[Date of registration]	04.04.2003
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-69161

(P2002-69161A)

(43) 公開日 平成14年3月8日(2002.3.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 8 G 61/12		C 0 8 G 61/12	2 K 0 0 1
C 0 9 K 11/06	6 9 0	C 0 9 K 11/06	6 9 0 3 K 0 0 7
G 0 2 F 1/15		G 0 2 F 1/15	4 J 0 3 2
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	A
33/22		33/22	D
審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 7 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-258886(P2000-258886)

(22) 出願日 平成12年8月29日(2000.8.29)

(71) 出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所

東京都千代田区霞が関1-3-1

(72) 発明者 林 英樹

東京都千代田区神田神保町1-3-5 財

団法人化学技術戦略推進機構内

(72) 発明者 中尾 秀信

東京都千代田区神田神保町1-3-5 財

団法人化学技術戦略推進機構内

(72) 発明者 安達 照

東京都千代田区神田神保町1-3-5 財

団法人化学技術戦略推進機構内

最終頁に続く

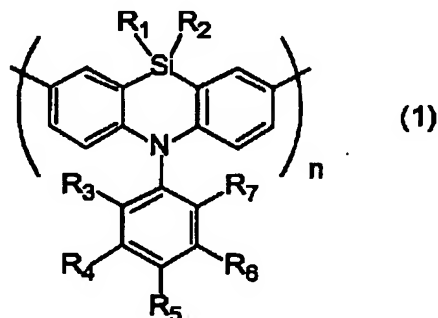
(54) 【発明の名称】 ケイ素で縮環されたTPDポリマー

(57) 【要約】

【課題】発光素子やエレクトロクロミズム素子等の電子素子の構成材料として有用な材料を提供する。

【解決手段】下記式(1)で表されるフェナザシリン化合物を主鎖の骨格とする重合体。

【化1】



(式中、R₁、R₂はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基、アルコキシ基、またはアリーロキシ基を示し、R₃～R₇はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基または水素原子を示し、

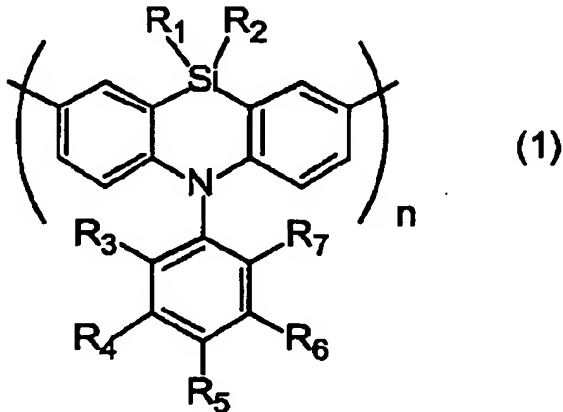
nは数平均重合度で3～30000の数字を示す)

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で示される5, 10-ジヒドロ-5H-フェナザシリン化合物を主鎖骨格とする重合体。

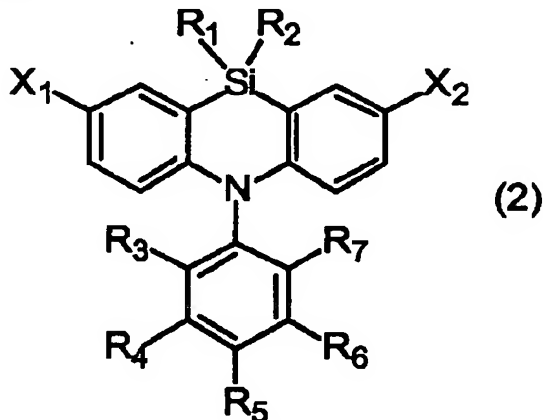
【化1】



(式中、R₁、R₂はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基、アルコキシ基またはアリーロキシ基を示し、R₃～R₇はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基または水素原子を示し、nは数平均重合度で3～30000の数字を示す)

【請求項2】 下記一般式(2)で表される5, 10-ジヒドロ-5H-フェナザシリン化合物。

【化2】



(式中、R₁、R₂はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基、アルコキシ基またはアリーロキシ基を示し、R₃～R₇はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基または水素原子を示し、X₁、X₂はそれぞれ独立にはハロゲン原子を示す)

【請求項3】 請求項2に記載の5, 10-ジヒドロ-5H-フェナザシリン化合物をニッケル錯体を用いて脱ハロゲン化重合縮合反応させて重合することを特徴とする請求項1に記載の重合体の製造方法。

【請求項4】 請求項1に記載の重合体を用いた有機薄膜エレクトロクロミック素子。

【請求項5】 請求項1に記載の重合体を用いた有機薄膜発光素子。

【発明の詳細な説明】

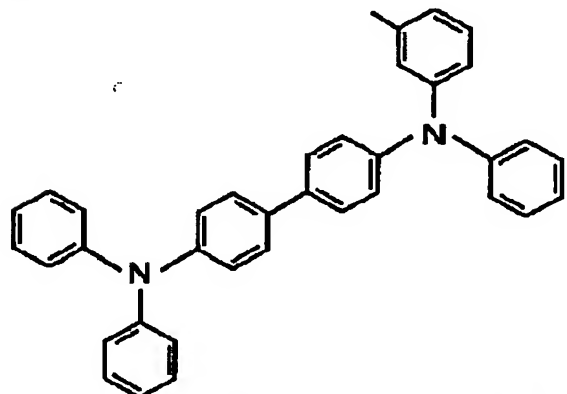
【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ケイ素で縮環されたTPD(N, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン)誘導体を主鎖に持つポリマー、即ち、5, 10-ジヒドロ-5H-フェナザシリン(以下フェナザシリン)化合物を主鎖骨格とする重合体(フェナザシリン系重合体)及びその製造方法、その原料となるフェナザシリン化合物、さらにその重合体の用途に関するものである。この重合体は、耐熱性を持つとともに、有機薄膜発光素子の正孔輸送特性を保有する素材として利用できる。

【0002】

【従来の技術】アプライド・フィジックス・レター第57巻第6号第531ページによると、下式に示すTPDについて、発光素子の正孔輸送材料として好適に用いられることが記載されている。

【化3】



一方、ケイ素で縮環されたジフェニルアミン誘導体であるフェナザシリンの低分子化合物について、特開平8-302339号公報、特開平10-218884号公報で、発光素子の正孔輸送材料として好適に用いられることが記載されている。また、高いガラス転移温度T_gを持つことから、発光素子の構成材料として用いた際に、通常低分子化合物が時間の経過とともに結晶化し、界面が凸凹になることから電気短絡を起こすという欠点があるのに対し、フェナザシリン化合物は経時変化と共に結晶化の進行の少ないことが特徴となっていた。一方、ポリアニリンを初めとする芳香族アミン型ポリマーは、高い電気活性を示すが、一般の有機溶媒への溶解性が低いため、膜形成がしにくく、素子化が難しいという問題を有する。さらに、低分子化合物を発光素子を始めとする電子素子の構成材料として用いる場合、真空蒸着装置等の高価な機器を用いなければならず、簡便な手段によって利用できることが求められている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、発光素子やエレクトロクロミック素子用材料として有用な製膜性の

(3)

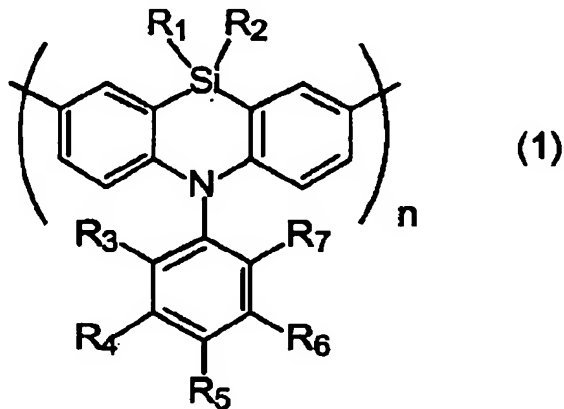
よい重合体、その製造方法及びそのモノマー化合物を提供することをその課題とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明によれば、下記一般式(1)で表される5,10-ジヒドロ-5H-フェナザシリン化合物を主鎖骨格とする重合体が提供される。

【0005】

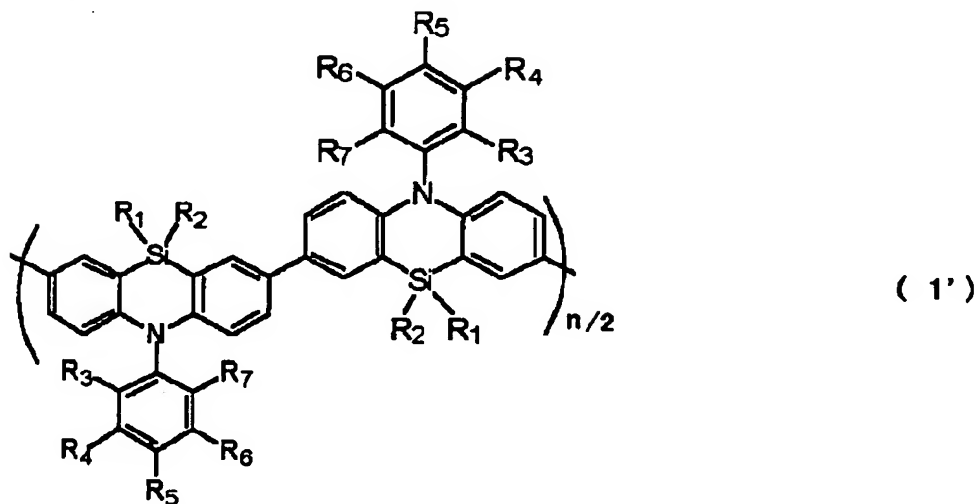
【化4】



(式中、R₁、R₂はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基、アルコキシ基またはアリーロキシ基を示し、R₃～R₇はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基または水素原子を示し、nは数平均重合度で3～30000の数字を示す)
この重合体は、下記式(1')と書きかえる事が可能であり、ケイ素で縮環されたTPD誘導体のポリマーであると言える。

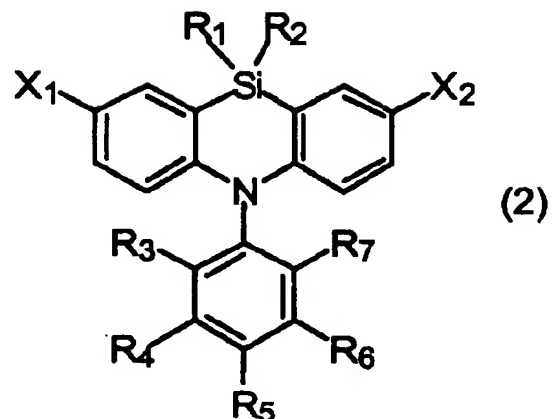
【化5】

10



また、本発明によれば、下記一般式(2)で表されるフェナザシリン化合物をニッケル錯体を用いて脱ハロゲン化重縮合反応を行うことによって重合すること

【化6】



40

(4)

(式中、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基、アルコキシ基またはアリーロキシ基を示し、 $R_3 \sim R_7$ はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基または水素原子を示し、 X_1 、 X_2 はそれぞれ独立にハロゲン原子を示す)

さらに、本発明によれば、前記一般式(2)で表される5, 10-ジヒドロ-5H-フェナザシリン化合物が提供される。さらにまた、本発明によれば、前記重合体を構成要素に用いた有機薄膜電クロミック素子が提供される。さらにまた、本発明によれば、前記重合体を構成要素に用いた有機薄膜発光素子が提供される。

【0006】

【発明の実施の形態】前記一般式(1)、(1')、(2)において、 $R_1 \sim R_7$ で表されるアルキル基としては、メチル、エチル、*n*-または*iso*-プロピル、*n*-、*iso*-または*tert*-ブチル、*n*-、*iso*-または*neo*-ペンチル、*n*-ヘキシル、シクロヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル等の直鎖、分岐、環状の炭素数1~20、好ましくは1~10のアルキル基が挙げられる。アルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、*n*-または*iso*-プロポキシ、*n*-、*iso*-または*tert*-ブトキシ、*n*-、*iso*-または*neo*-ペン

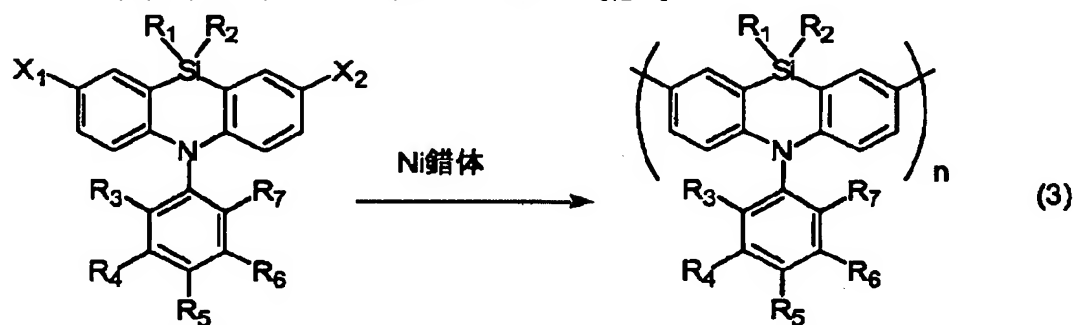
**o*-ペントキシ、*n*-ヘキソキシ、シクロヘキシソキシ、*n*-ヘプトキシ、*n*-オクトキシ等の直鎖、分岐、環状の炭素数1~20、好ましくは1~10のアルコキシ基があげられる。アリール基としては、フェニル基、*o*-、*m*-、*p*-トリル基、1-および2-ナフチル基、アントリル基等の炭素数6~20、好ましくは6~14のアリール基が挙げられる。アリーロキシ基としては、フェノキシ基、*o*-、*m*-、*p*-トリロキシ基、1-および2-ナフトキシ基、アントロキシ基等の炭素数6~20、好ましくは6~14のアリーロキシ基が挙げられる。

【0007】前記一般式(2)において、 X_1 、 X_2 で表されるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、特に臭素原子が好ましい。

【0008】前記一般式(1)で表される重合体は、前記一般式(2)のハロゲン化されたフェナザシリン化合物を溶媒に溶かし、このモノマーに対し1~20当量のニッケル錯体を用いて脱ハロゲン化カップリング反応下に重合を行うことによって製造することができる。この場合の反応は下記式(3)で表される。

【0009】

【化7】



前記式中、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基、アルコキシ基またはアリーロキシ基を示し、 $R_3 \sim R_7$ はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基または水素原子を示し、 n は数平均重合度で3~30000の数字を示し、 X_1 、 X_2 はそれぞれ独立にはハロゲン原子を示す。

【0010】ニッケル錯体を用いる脱ハロゲン化重縮合においては、この種の反応において通常用いられる種々の溶媒を用いることができる。これを例示すれば、N, N-ジメチルホルムアミド、トルエン、ベンゼン、テトラヒドロフラン等である。

【0011】前記ニッケル錯体としては、従来公知のもの、例えば、テトラカルボニルニッケル(0)、ジカルボニルビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル

(0)、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(0)、(η^2 -エチレン)ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(0)、テトラキス(イソシアン化

ーブチル)ニッケル(0)、[(1, 2, 5, 6, 8, 10- η)-*trans*, *trans*, *trans*-1, 5, 9-シクロドデカトリエン]ニッケル(0)、等を例示することができる。ニッケル錯体は、前記(2)の化合物一当量あたり、0.1~20当量、好ましくは1~5当量の割合で用いられる。

【0012】また、ニッケル錯体には、支持配位子として0.1~10当量の2, 2'-ビピリジルやトリフェニルホスフィン等の配位子を加えてもよい。その例を挙げれば、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)に2, 2'-ビピリジルを1当量加えて用いる、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)にトリフェニルホスフィンを2当量加えて用いる等である。

【0013】脱ハロゲン化重縮合反応は、溶媒の融点~溶媒の沸点まで種々の温度で実施できるが、特に0℃~100℃程度が望ましい。反応後は、生成物は、再沈等によって精製できる。本発明のフェナザシリン系重合体

(5)

7
の平均重合度は3~30000、好ましくは5~10000である。

【0014】前記の方法によって得られる重合体は、スピンコートなどの簡便な成形加工手法で薄膜化が出来るような素材を提供することができる。それにより、本発明の重合体を用いた有機薄膜エレクトロクロミック素子とすることができる。また、本発明の重合体を正孔輸送層に用いることにより、有機薄膜発光素子とすることができる。

【0015】

【実施例】以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0016】実施例1

〔2, 8-ジプロモ-10, 10-ジ-*n*-オクチル-5-(2, 3, 4, 5, 6-ペンタメチルフェニル)-5, 10-ジヒドロフェナザシリン(一般式2, $R_1 = R_2 = n$ -オクチル, $R_3 \sim R_7 =$ メチル, $X_1 = X_2 = Br$)の合成〕0.52gのトリ(*t*-ブチルホスフィン)と5.0gのペンタメチルヨードベンゼンと2.70gのジフェニルアミンを60mLのトルエンに溶かし、さらに4.61gのナトリウム*t*-ブトキシドと0.46gのビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0)を加えて、100℃で24時間攪拌した。反応液に水を加えて反応を止めて抽出した後、シリカゲルのカラムで精製することによって2.40gの2, 3, 4, 5, 6-ペンタメチルトリフェニルアミンを得た。次に、2.18gの2, 3, 4, 5, 6-ペンタメチルトリフェニルアミンを80mLの四塩化炭素に溶かした後1.6mLの臭素を加え、2時間攪拌した。さらに、溶媒を留去した後にシリカゲルのカラムで精製することによって3.71gのビス(2, 4-ジプロモフェニル)(2, 3, 4, 5, 6-ペンタメチルフェニルアミン)を得た。続いて、氷浴中で316mg(0.5mmol)ビス(2, 4-ジプロモフェニル)(2, 3, 4, 5, 6-ペンタメチルフェニルアミン)を5mLのエーテルに懸濁させた後に0.7mLの*n*-ブチルリチウムのヘキサン溶液(1.6M)を加えた。懸濁液が均一になったところでさらにジ-*n*-オクチルジクロロシランを0.17g(0.5mmol)加えた。沈殿が生成した後に氷浴を外して12時間かくはんした。反応液を水を加えてエーテルで抽出した後シリカゲルのカラムで精製することにより0.29g(0.40mmol)の2, 8-ジプロモ-10, 10-ジ-*n*-オクチル-5-(2, 3, 4, 5, 6-ペンタメチルフェニル)-5, 10-ジヒドロフェナザシリンを単離した。得られた化合物は文献未記載の新規化合物であった。

【0017】そのNMRスペクトルデータについては以下の通りである。

1H -NMR(CDCl₃): δ 7.58(d, 2

8
H), 7.16(dd, 2H), 6.05(d, 2H), 2.35(s, 6H), 2.29(s, 3H), 1.83(s, 6H), 0.7-1.5(m, 34H)
 ^{13}C -NMR(CDCl₃): δ 146.91, 137.31, 136.37, 135.21, 134.79, 133.21, 132.41, 118.99, 117.78, 112.54, 33.11, 31.85, 29.17, 29.06, 23.91, 22.65, 16.96, 16.82, 15.43, 14.44, 14.10

10

^{29}Si -NMR(CDCl₃): δ -20.72

【0018】実施例2

〔脱ハロゲン化カップリング反応によるポリ(10, 10-ジ-*n*-オクチル-5-(2, 3, 4, 5, 6-ペンタメチルフェニル)-5, 10-ジヒドロフェナザシリン-2, 8-ジイル)(一般式1, $R_1 = R_2 = n$ -オクチル, $R_3 \sim R_7 =$ メチル)の合成〕

20

窒素雰囲気下でビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)0.26g(0.94mmol)に1, 5-シクロオクタジエン1mLを加えた後にトルエンを7.5mL加えて懸濁させた。更に2, 2'-ビピリジル0.15g(0.96mmol)を加えてかくはんした。更に556mg(0.76mmol)の2, 8-ジプロモ-10, 10-ジ-*n*-オクチル-5-(2, 3, 4, 5, 6-ペンタメチルフェニル)-5, 10-ジヒドロフェナザシリンを加えた後に60℃に昇温して74時間かくはんした。反応液をメタノールに注ぎ、得られた粉末をろ過した。この粉末を水、メタノールの順で洗浄した後にジクロロメタンに溶かしてメタノールで再沈殿することにより、383mg(モノマー単位として0.68mmol)のポリマーを単離した。得られたポリマーはTHF、クロロホルム等の一般の有機溶媒に可溶であった。得られたポリマーは文献未記載の新規化合物であり、数平均分子量は5700、重量平均分子量は13400であった。

30

【0019】そのNMRスペクトルデータについては以下の通りである。

40

1H -NMR(CDCl₃): δ 7.75(d, 2H), 7.36(dd, 2H), 6.23(d, 2H), 2.36(s, 3H), 2.30(s, 6H), 1.91(s, 6H), 0.7-1.5(34H)
 ^{13}C -NMR(CDCl₃): δ 134.63, 134.42, 132.97, 132.03, 128.21, 115.88, 33.72, 31.86, 29.72, 29.20, 24.24, 22.63, 16.88, 15.81, 14.68, 14.07
 ^{29}Si -NMR(CDCl₃): δ -21.77

【0020】実施例3

(ポリマーを用いたエレクトロクロミック素子)ポリマーのエレクトロクロミック特性の評価は以下のように行

50

(6)

9

った。ポリマー1mgを200 μ lのジクロロエタンに溶かし、電極表面にそのポリマー溶液をキャストし、これを作用極とした。これを対極（白金板）、参照極と共に石英セル内に配置し、支持電解質として過塩素酸テトラブチルアンモニウム、溶媒として脱水アセトニトリルを用い、電位変化におけるポリマーの色調変化を観察した。

【0021】ポリ（10，10-ジ-n-オクチル-5-（2，3，4，5，6-ペンタメチルフェニル）-5，10-ジヒドロフェナザシリン-2，8-ジイル）（一般式1， $R_1=R_2=n$ -オクチル， $R_3\sim R_7$ =メチル）を作用極に用いた場合、中性ではポリマーの色は無色であったがキャストフィルムに引加する電位を高くすることにより無色から橙色、青黒色と変化した。

【0022】実施例4

（ポリマーを用いた有機発光素子）図1はエレクトロルミネッセンス素子（発光素子）の概略断面図を示したものである。透明絶縁性の基板1として、厚さ1.1mmのガラス板を用い、この上に120nmのITOをスパッタリング法で被膜して陽極2とした。この透明導電性

基板を使用前に水洗、オゾン洗浄、プラズマ洗浄により十分に洗浄した。正孔輸送層3として、ポリマーを有機溶媒（1，2-ジクロロエタン、トルエンなど）に溶解し、陽極2にスピンコート法により40nmの厚さで成膜した。

【0023】次に、有機発光層4としてトリス（8-キノリノール）アルミニウムを60nm蒸着し、その上面に陰極5としてMgとAgを蒸着速度比10：1で150nm蒸着した。最後に、封止層6としてGeOを1.6 μ m蒸着後、ガラス板7を光硬化性樹脂8で接着し密

10

陰極端子を示す。

【0024】ポリマーとして、ポリ（10，10-ジ-n-オクチル-5-（2，3，4，5，6-ペンタメチルフェニル）-5，10-ジヒドロフェナザシリン-2，8-ジイル）（一般式1， $R_1=R_2=n$ -オクチル， $R_3\sim R_7$ =メチル）を用いた場合、この素子は5V以上の直流電圧により緑色に発光し、13Vにおける輝度は2480cd/m²、電流密度は237mA/cm²であった。

【0025】

【発明の効果】本発明によれば、新規なフェナザシリン化合物が提供され、さらに該化合物を高分子化することで、成形加工の面で非常に簡単な方法で薄膜化ができるような素材の提供が可能であり、さらに発光素子及びエレクトロクロミック素子の構成材料として有用な材料を提供することができる。

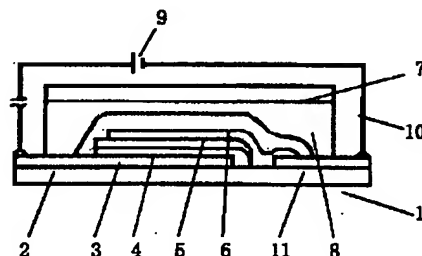
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例6で示した発光素子の模式的断面図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 陽極
- 3 正孔注入輸送層
- 4 有機発光層
- 5 陰極
- 6 封止層
- 7 ガラス板
- 8 接着性材料層
- 9 電源
- 10 リード線
- 11 陰極端子

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 沖田 晃一
東京都千代田区神田神保町1-3-5 財
団法人化学技術戦略推進機構内

(72)発明者 林 輝幸
茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院
物質工学工業技術研究所内

(7)

(72)発明者 田中 正人

茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院
物質工学工業技術研究所内

Fターム(参考)

2K001 AA01 CA22

3K007 AB12 AB14 CA01 CB01 CB03

DB03 FA01

4J032 BA17 BB01 BC03